

51

Int. Cl.:

C 07 c

C 11 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o. 25

23 a, 6

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 923 223

Aktenzeichen: P 19 23 223.6

Anmeldetag: 7. Mai 1969

Offenlegungstag: 20. November 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 9. Mai 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 728063

54

Bezeichnung: Derivate des 1-Äthyl-3,3-dimethyl-cyclo-hexans und Verfahren zu deren Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: L. Givaudan & Cie, S. A., Vernier-Genf (Schweiz)

Vertreter: van der Werth, Dr.-Ing. Albert; Lederer, Dr. Franz; Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Eschinasi, Emile Haviv, West Orange, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DI 1923223

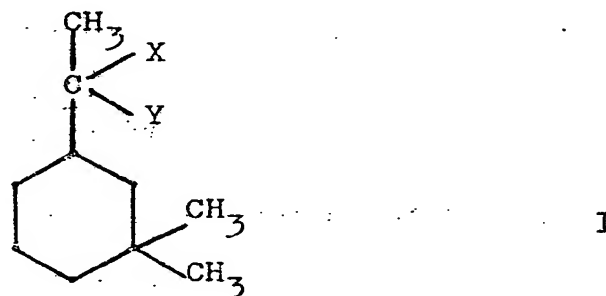
Dr. Ing. A. van der Werth
Dr. Franz Lederer
PATENTANWÄLTE

6510/23

L.GIVAUDAN & CIE. Société Anonyme, Vernier-Genève (Schweiz)

Derivate des 1-Aethyl-3,3-dimethyl-cyclohexans und Verfahren
zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Derivate des 1-Aethyl-3,3-dimethyl-cyclohexans der allgemeinen Formel



worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen,
wobei R Wasserstoff, Acetyl, Propionyl oder Aceto-
acetyl oder X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I.

Ur/15.4.69

909847/1135

BAD ORIGINAL

Die neuen Verbindungen sind in der Riechstoffindustrie nützlich aufgrund ihrer unerwarteten, ungewöhnlichen und sehr wünschenswerten Eigenschaften. Sie können in Riechstoffkompositionen Verwendung finden.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Acetyl oder Propionyl bedeutet, werden durch Umsetzung von 2,6-Dimethyl-2,7-octadien mit Essigsäure oder Propionsäure in Anwesenheit einer Lewis-Säure als Katalysator erhalten (Prozessvariante a).

Die neue Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten, erhält man durch Verseifen einer Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y OR darstellen, wobei R Acetyl oder Propionyl bedeutet (Prozessvariante b).

Die neue Verbindung der Formel I, worin X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten, erhält man durch Oxydation einer Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten (Prozessvariante c).

Die neue Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y OR darstellen, wobei R Acetoacetyl bedeutet, erhält man durch Umsatz einer Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy darstellen, mit einem nieder-Alkylacetoacetat in alkalischem Medium (Prozessvariante d).

909847/1135

Bei der Prozessvariante a, nach der das neue 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat (R in der Formel I = Acetyl) und das entsprechende Propionat (R in der Formel I = Propionyl) durch Umsatz von 2,6-Dimethyl-2,7-octadien mit Essigsäure oder ~~oder~~ Propionsäure in Anwesenheit einer Lewis-Säure als Katalysator erhalten werden, kommen zweckmässig Reaktions-temperaturen zwischen ungefähr 0°C und ungefähr 150°C in Betracht. Erwünschtenfalls können auch inerte Lösungsmittel zum Reaktionsgemisch zugegeben werden.

Den neuen 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol erhält man nach der Prozessvariante b aus den neuen Estern durch Verseifung in üblicher Weise, z.B. mittels eines Alkali- oder Erdalkalihydroxyds.

Das neue 3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl-methylketon erhält man nach der Prozessvariante c aus 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol durch Oxydation, welche vorzugsweise mittels einer sechswertigen Chromverbindung durchgeführt wird.

Das neue 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetoacetat erhält man nach Prozessvariante d durch Reaktion von 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol mit einem nieder-Alkylacetoacetat, vorzugsweise Aethylacetoacetat in alkalischem Medium, vorzugsweise in Anwesenheit von Aluminiumisopropoxid.

Als Katalysator für die Herstellung der neuen Ester

909847/1125

kommt irgend eine Lewis-Säure in Frage. Beispiele solcher Lewis-Säuren sind Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Zinnchlorid und Zinkchlorid.

Die Menge der benützten Lewis-Säure kann über einen weiten Bereich variieren. Schon die Verwendung von 1/1000 Mol Bortrifluorid pro Mol organische Säure kann genügen. Zweckmässigerweise benützt man aber ungefähr 1/100 bis 1/10 Mol Lewis-Säure pro Mol organische Säure.

Bei der Durchführung der Prozessvariante a erhält man befriedigende Resultate, wenn pro Mol 2,6-Dimethyl-2,7-octadien 1 bis 5 Mole Essigsäure oder Propionsäure verwendet werden, bevorzugt werden jedoch 1 bis 3 Mol dieser organischen Säuren eingesetzt.

Der Zusatz eines inerten Lösungsmittels zum Reaktionsgemisch ist normalerweise erwünscht, da die (üblicherweise exotherme) Reaktion besser kontrolliert werden kann. Beispiele von inerten Lösungsmitteln, welche erwünschtenfalls bei der Prozessvariante a in Frage kommen, sind: Benzol, Aethylester, z.B. Aethylacetat, gesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Hexan und Heptan. Die Menge Lösungsmittel ist nicht kritisch, sie beträgt z.B. 1/2 bis 5 Gewichtsteile auf einen Teil organische Säure. Vorzugsweise verwendet man ungefähr einen Teil Lösungsmittel auf einen Teil organische Säure. Die bei der Prozessvariante a in Frage kommenden Temperaturen können

909847/1135

BAD ORIGINAL

über einen weiten Bereich variieren, je nach den eingesetzten Ausgangsstoffen und Lösungsmitteln, sofern letztere überhaupt verwendet werden. Im allgemeinen werden beim Arbeiten zwischen ungefähr 0°C und ungefähr 150°C befriedigende Resultate erhalten; als bevorzugt hat sich ein Bereich von ungefähr 25°C bis ungefähr 100°C erwiesen.

Die Reaktionsdauer bei der Prozessvariante a variiert je nach Art und Menge der Reaktionsteilnehmer, Katalysatoren und der angewandten Reaktionsbedingungen. So ist z.B. bei Umsatz mit Essigsäure bei 55-60°C und bei Verwendung von 15% Bortrifluorid als Katalysator nach ungefähr 90 Minuten die Reaktion beendet. Bei 100-110°C ist die Reaktion hingegen bei 5-10 Minuten beendet. Der bevorzugte Temperaturbereich ist bei jeder Prozessvariante derjenige, bei welchem die geringste Menge polymerer und anderer unerwünschter Nebenprodukte anfällt.

Wie schon oben gesagt, weisen die neuen Verbindungen der Erfindung unerwartete, ungewöhnliche und wünschenswerte Geruchseigenschaften auf, wodurch sie in der Parfümerie nützlich sind.

Die bei der Herstellung von Riechstoffkompositionen verwendeten Mengen der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I können mit der Natur der gewünschten Formulierung, den Inhaltsstoffen der Formulierung, etc. stark variieren. Allgemein gilt,

909847/1135

dass die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I sowohl in sehr kleinen Mengen als auch als Hauptkomponenten solcher Kompositionen vorhanden sein können. Solche Kompositionen können beispielsweise ungefähr 0,1 - 25% der neuen Verbindungen enthalten. Wenn es erwünscht ist, die Verbindung der allgemeinen Formel I als vorherrschende Geruchskomponente zu verwenden, kommen jedoch auch Konzentrationen über 25% in Frage.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Grad Celsius angegeben, bei den Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprocente.

Beispiel 1

Herstellung von 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat

A Verwendung von Bortrifluoridkatalysator.

Zu 138 g 2,6-Dimethyl-2,7-octadien (Reinheit 90-95%) und 150 g Essigsäure wurden unter Rühren innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur 20 ml Bortrifluorid-Aetherat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde darauf vorsichtig auf 55-60° erhitzt und bei dieser Temperatur 90 Minuten gehalten. Nach Zugabe einer äquivalenten Menge Wasser wurde die obere Schicht mit einer 10%-igen Natriumkarbonatlösung neutralisiert und in einer Goodloekolonne destilliert; man erhielt die folgenden Fraktionen:

Fraktion 1, Siedepunkt 31-50°/2 mm Hg, 60 g Produkt mit n_D^{20} 1,4495-1,4500

Fraktion 2, Siedepunkt 75-80°/2 mm Hg, 75-80 g Produkt mit n_D^{20} 1,4465-1,4475

Rückstand 15 g.

Produkt 1 bestand aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, wobei der Anteil an 2,6-Dimethyl-2,7-octadien und isomeren cyclischen Alkenen 20-25% betrug (gaschromatographischer Nachweis).

Fraktion 2 bestand aus 95-98% reinem 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat mit starkem Moschus-Angelika-Charakter mit holziger Note (gaschromatographisch wurde nachgewiesen, dass 2 Isomere im Verhältnis 4:1 vorlagen). Die Verseifungszahl einer gereinigten Probe (n_D^{20} 1,4465) betrug 280; der theoretische Wert für die entsprechende Verbindung mit der Summenformel $C_{12}H_{22}O_2$ (Molekulargewicht 198) beträgt 283.

B. Verwendung von Zinntetrachlorid als Katalysator.

138 g 2,6-Dimethyl-2,7-octadien, 150 g Essigsäure und 15 ml Zinntetrachlorid wurden 2 Stunden unter Rühren bei 75-80° gehalten. Nach Abkühlung auf 40° wurden 250 ml Wasser unter Rühren zum Reaktionsgemisch zugegeben. Die obere der beiden entstandenen Schichten wurde abgetrennt und mit Natriumcarbonatlösung unter Rühren neutralisiert. Das Reaktionsgemisch enthielt ungefähr 60% 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat, welches mit dem unter A. hergestellten Produkt identisch war.

C. Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator.

69 g 2,6-Dimethyl-2,7-octadien, 75 g Essigsäure und 40 g Zinkchlorid wurden unter Rühren 8 Stunden bei 45-50° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Wasser versetzt und alsdann mit 10%-iger Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Das rohe Reaktionsprodukt enthielt 35% 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthyl-

909847/1135

acetat (gaschromatographisch festgestellt), das sich mit dem unter A. hergestellten Produkt als identisch erwies.

Beispiel 2

69 g 2,6-Dimethyl-2,7-octadien, 170 g Propionsäure und 5 ml Bortrifluoridätherat werden während 2 Stunden auf 60-70° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 250 ml Wasser zersetzt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Durch Destillation erhält man 10 g 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylpropionat mit einem Siedepunkt von 122°/10 mm, n_D^{20} 1,4470.

Beispiel 3

425 g 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat werden zusammen mit 425 g 50%-iger Kalilauge und 1000 ml Aethanol 2 Stunden am Rückfluss gehalten; dann dampft man ca. 800 ml Aethanol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destilliert ihn. Man erhält 330-350 g 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol mit einem Siedepunkt von 95°/5 mm Hg, n_D^{20} 0,4626, Geruch intensiv, blumig-holzig.

Beispiel 4

Zu 78 g 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol werden innerhalb 45 Minuten unter Rühren 150 ml eines Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisches (hergestellt aus 286 g 70%-igem Natrium-

909847/1135

1923223

bichromat, 320 g 62,5%-iger Schwefelsäure und 120 ml Wasser) gegeben. Man rührt nach der Zugabe noch 15 Minuten bei 45-50° weiter und gibt dann 150 ml Wasser von 50° zum Reaktionsgemisch und rührt nochmals 5 Minuten. Dann trennt man die obere Schicht ab und destilliert sie; man erhält 63 g 3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl-methylketon mit einem Siedepunkt von 98°/20 mm Hg, n_D^{20} 1,4518, Geruch holzig, nach Minzen riechend, mit einer Zeder-Thujon-Note. Das Semicarbazon schmilzt bei 192-192,5°. Das 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon schmilzt bei 100-111°.

Beispiel 5

156 g 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol, 150 g Äthylacetoacetat und 5 g Aluminiumisopropoxyd werden unter einer 30 cm-Goodloekolonne am Rückfluss gehalten. Man steigert dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich von 135 auf 165°, wobei Äthanol vom Siedepunkt 80-85° überdestilliert; nach ungefähr 2 Stunden wird unter einem Vakuum von 50 mm Quecksilbersäule das restliche Äthanol entfernt. Das erhaltene 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetoacetat wird bei einer Temperatur von 115-118°/2 mm Hg destilliert, n_D^{20} = 1,4620, Ausbeute ungefähr 170 g. Rückstand ungefähr 40-45 g. Das Produkt weist eine fruchtig-blumige Note mit holzigem Charakter auf.

909847/1135

BAD ORIGINAL

1923223

Beispiel 6

Rosen-Jasminparfüm, enthaltend 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|--|----------------------|
| 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat | 50 |
| C-10-aldehyd | 3 |
| Laurinaldehyd | 1 |
| γ -Undecalacton | 1 |
| Amylsalicylat | 70 |
| Methyl-N-3,7-dimethyl-7-hydroxyoctyliden-anthranilat | 1 |
| Benzylacetat | 104 |
| Bergamotte-öl | 43 |
| Cassie absolue | 5 |
| Citronellol | 100 |
| Eugenol | 2 |
| Geraniol | 151 |
| Hexylzimtaldehyd | 30 |
| Jonon | 28 |
| Hydroxycitronellal | 100 |
| Linalool | 107 |
| Phenyläthylalkohol | 142 |
| Peru-Balsam | 3 |
| Phenyllessigsäure 10% in Diäthylphthalat | 1 |
| α -(Trichlormethyl)benzylacetat | 22 |

909847/1136

1923223

| | |
|------------------------|-----------|
| Isocamphylcyclohexanol | 22 |
| Ylang | <u>14</u> |
| | 1000 |

Zugabe von 5% 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat verleiht dem Parfüm Wärme und eine angenehme natürliche Moschusnuance.

1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat kann in den meisten Riechstoffkompositionen in Mengen von 0,1 bis 25%, und in Mengen von über 25% in solchen Riechstoffkompositionen, in denen es den vorherrschenden Bestandteil darstellt, verwendet werden.

Beispiel 7

Holz-Moschusparfüm, enthaltend 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|--|----------------------|
| 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat | 500 |
| α -Methylionon | 150 |
| Isocamphylcyclohexanol | 100 |
| 1,1,4,4-Tetramethyl-6-äthyl-7-äthyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin | 100 |
| Cedrol | 50 |
| Ylang-öl | 25 |
| Vetiverol | 50 |
| Bergamotte-öl | <u>25</u> |
| | 1000 |

909847/1135

1923223

Beispiel 8

Rosenparfüm, enthaltend 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-

äthylpropionat

Gewichtsteile

| | |
|--|-----------|
| 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylpropionat | 100 |
| Citronellol | 270 |
| Phenyläthylalkohol | 140 |
| Geraniol | 270 |
| Hydroxycitronellal | 140 |
| α -Ionon | 30 |
| Undecylenaldehyd. | 10 |
| α -(Trichlormethyl)benzylacetat | 20 |
| Guaiac-holz | 10 |
| Citral | <u>10</u> |
| | 1000 |

Die Verwendung von 10% 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylpropionat in obiger Formulierung verleiht der Komposition Wärme und eine verstärkte Rosennuance. Zusätzlich verleiht diese Substanz dem Rosenbouquet Weichheit.

1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)äthylpropionat kann Riechstoffkompositionen normalerweise in Mengen von 1-25% zugegeben werden. Aber auch höhere Konzentrationen sind zum Erzielen spezieller Effekte möglich.

909847/1135

Beispiel 9Fliederparfüm, enthaltend 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|---------------------------------------|----------------------|
| 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol | 50 |
| Benzylalkohol | 33 |
| Terpineol | 95 |
| Phenyläthylalkohol | 230 |
| Anisaldehyd | 10 |
| Indol - 10% in Diäthyl-phthalat | 5 |
| Zimtalkohol | 123 |
| Isoeugenol | 5 |
| Phenylacetaldehyd | 1 |
| Heliotropin | 172 |
| Hydroxycitronellal | <u>276</u> |
| | 1000 |

Die Verwendung von 5% 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol in obiger Formulierung verbessert den Geruch der letzteren, indem der blumige Charakter verstärkt wird.

Dieser Riechstoff wird normalerweise in Riechstoffkompositionen in Mengen von 0,1 bis 25% verwendet. Zum Erzielen spezieller Effekte kommen aber auch höhere Konzentrationen in Betracht.

Beispiel 10

Cologneparfüm, enthaltend 3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl-
methylketon

Die Komposition ist zusammengesetzt wie diejenige des Beispiels 11 infra, doch ist in diesem Beispiel das 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetoacetat durch 3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl-methylketon substituiert.

Die Verwendung dieses Riechstoffs in obiger Formulierung verbessert die Qualität des Parfüms beträchtlich. Er harmonisiert gut mit Coumarin-Holz- und Citrusnoten.

Das Keton wird üblicherweise in Parfümkompositionen in Mengen von 0,1 bis 25% verwendet. Zum Erzielen spezieller Effekte kommen aber auch höhere Konzentrationen in Betracht.

Beispiel 11

Cologne, enthaltend 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthyl-
acetoacetat

| | <u>Gewichtsteile</u> |
|--|----------------------|
| 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetoacetat | 50 |
| Bergamotte-öl | 161 |
| Coumarin 10% in Diäthylphthalat | 2 |
| Geraniol | 64 |

909847/1135

1923223

| | |
|--|-----------|
| Peru-Balsam | 32 |
| β -Ionon | 16 |
| Limetteöl | 80 |
| Linalool | 96 |
| Linalylacetat | 161 |
| Orangenöl | 97 |
| Isocamphyl cyclohexanol | 161 |
| 1,1,4,4-Tetramethyl-6-äthyl-7-äthyl- 1,2,3,4-tetrahydronaphthalin | 48 |
| Ylangöl | <u>32</u> |
| | 1000 |

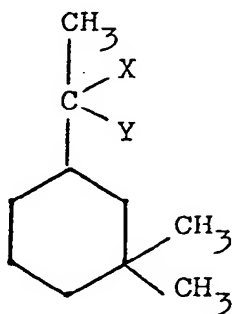
5% 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetoacetat verleihender Komposition eine weichere Note, als auch einen angenehmen holzigen Charakter. Der Ester harmonisiert ebenfalls gut mit Citrus-Noten in Verbindung mit Holz-Moschus-Noten. Er wird normalerweise in Mengen von 0,1-25% verwendet. Zum Erzielen spezieller Effekte kommen aber auch höhere Konzentrationen in Betracht.

909847/1135

1923223

Patentansprüche

1.. Riechstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel



I

worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Wasserstoff, Acetyl, Propionyl oder Acetoacetyl oder X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten.

2. Riechstoffkomposition nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylacetat.

3. Riechstoffkomposition nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthylpropionat.

4. Riechstoffkomposition nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthanol.

909847/1135

BAD ORIGINALS

1923223

5. Riechstoffkomposition nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 3,3-Dimethyl-1-cyclohexylmethylketon.

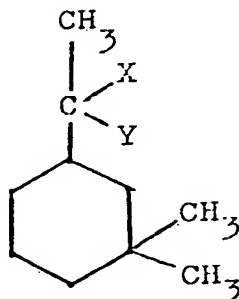
6. Riechstoffkomposition nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1-(3,3-Dimethyl-1-cyclohexyl)-äthyl-acetoacetat.

909847/1135

BAD ORIGINAL

1923223

7. Eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen,
wobei R Wasserstoff, Acetyl, Propionyl oder Aceto-
acetyl oder X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten.

8. Eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäss
Anspruch 7, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen,
wobei R Acetyl bedeutet.

9. Eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäss
Anspruch 7, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen,
wobei R Propionyl bedeutet.

10. Eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäss
Anspruch 7, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten.

11. Eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäss
Anspruch 7, worin X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten.

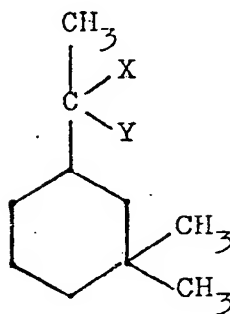
12. Eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäss
Anspruch 7, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen,
wobei R Acetoacetyl bedeutet.

909847/1135

BAD ORIGINAL

1923223

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



I

worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Wasserstoff, Acetyl, Propionyl oder Acetoacetyl oder X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) 2,6-Dimethyl-2,7-octadien mit Essigsäure oder Propionsäure in Anwesenheit einer Lewis-Säure als Katalysator zu einer Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Acetyl oder Propionyl bedeutet, umgesetzt, oder dass man
- b) eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Acetyl oder Propionyl bedeutet, zu einer Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten, verseift, oder dass man
- c) eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten, zu einer Verbindung der Formel I, worin X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten, oxydiert, oder dass man

909847/1135

BAD ORIGINAL
JAN 1960 012

1923223

d) eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten, mit einem nieder-Alkylacetoacetat in alkalischem Milieu zu einer Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Acetoacetyl bedeutet, umgesetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,6-Dimethyl-2,7-octadien mit Essigsäure in Anwesenheit einer Lewis-Säure als Katalysator umsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,6-Dimethyl-2,7-octadien mit Propionsäure in Anwesenheit einer Lewis-Säure umsetzt.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen, wobei R Acetyl oder Propionyl bedeutet, verseift.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy darstellen, oxydiert.

18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy darstellen, mit einem nieder-Alkylacetoacetat in alkalischem Milieu umsetzt.

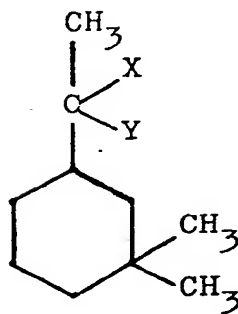
909847/1135

19. Verfahren nach Anspruch 13 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff und Y Hydroxy bedeuten, mit Aethylacetoacetat in Anwesenheit von Aluminiumisopropoxyd umsetzt.

909847/1135

1923223

20. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin X Wasserstoff und Y den Rest OR darstellen,
wobei R Wasserstoff, Acetyl, Propionyl oder Aceto-
acetyl oder X und Y zusammen Sauerstoff bedeuten,
als Riechstoffe.

909847/1135

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)